



TITLE:

11.レーザー励起蛍光法による PbO電子励起状態の研究(上智大学 理工学研究科,修士論文題目・アブ ストラクト(1987年度)その1)

AUTHOR(S):

富張, 美德

CITATION:

富張, 美德. 11.レーザー励起蛍光法によるPbO電子励起状態の研究(上智大学理工学研究科,修士論文題目・アストラクト(1987年度)その1). 物性研究 1988, 50(5): 927-928

ISSUE DATE:

1988-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93187>

RIGHT:

11. レーザー励起蛍光法による PbO 電子励起状態の研究

富 張 美 徳

[序文]

PbO分子は約3 eV付近に基底状態と許容な4つの電子励起状態(A, B, C, C')が存在しており、更に禁制の電子励起状態($\Omega \geq 2$, $\Omega = 0^-$)も多く存在することが予想されている。我々は、レーザー励起蛍光法(LEF法)によりPbO分子の電子状態の振動・回転構造の解析を行った。これらの4つの電子状態のうちA(0^+)、B(1)状態の解析についてはその一部をすでに報告した¹⁾が、今回はよりエネルギーの高いB(1)状態の高振動レベルおよびC(0^+)、C'(1)状態の振動・回転構造の解析を行い、PbOと同系列のIVa族酸化物の電子状態の相関関係についても考察した。また今回初めてPbOの同位体効果によるスペクトルのシフトを観測した。

[実験]

実験装置図をFig. 1に示す。PbO分子のビームは、粉末PbOをオープン内のるつぼで約1200 Kまで加熱し、Arキャリアガスで観測チェンバー内に流出させた。N₂レーザー励起の色素レーザー(分解能0.06 Å)によりPbOを励起し、その蛍光スペクトルを観測した。この他にエキシマレーザー励起色素レーザー(分解能0.03 Å)を用いることでより高分解能のデータを得ることができた。

[結果と考察]

我々は、B(1) - X(0^+)遷移の($v' = 4$, $v'' = 0$)バンド、C(0^+) - X(0^+): ($0, 0$) ~ ($7, 0$)、C'(1) - X(0^+): ($0, 0$) ~ ($5, 0$)バンド等について観測を行った。その一例、C - X: ($5, 0$)バンドのスペクトルをFig. 2に示す。これは典型的LEFスペクトルで、強度の強いハンドヘッドを形成し、それに続いて回転スペクトルが規則的に現れている。しかしスペクトルの一部に他の電子状態との摂動による不規則な乱れが観測されてい

る。このような摂動による乱れは、($5, 0$)、($6, 0$)バンドにおいて顕著に現れた。C状態の摂動については過去にも報告は無く現在解析中である。

C - X: ($0, 0$) ~ ($4, 0$)バンドには摂動は現れず、その回転スペクトルの解析から次に示すようなCombination differencesの方法を用いてC(0^+)状態の回転定数 Bv'_{obs} を得た(Table 1)。

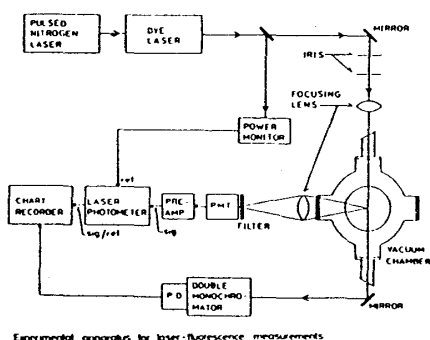


Fig. 1

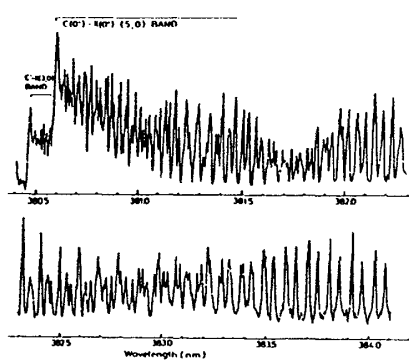


Fig. 2

$$R(J) - P(J) = 4Bv' \cdot (J+1)$$

これらの値から分子定数 $B_e = 0.2539 \pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha_e = 0.002 \text{ cm}^{-1}$ が算出された。この値は Barrow 等²⁾ によるものより良い精度で求められた。

$C'(1)$ 状態についてはその選択則によって PQR ブランチがすべて現れることと、C 状態と波長領域が重なるためにスペクトルの様相が複雑となり、振動解析のみにとどまった。

また、 $B(1)$ 状態については、Fig. 3 に示すように $V=1, 2, 3$ レベルにそれぞれ $J=75, 58, 32$ 付近に摂動が観測されている¹⁾。更に高い振動レベルについ

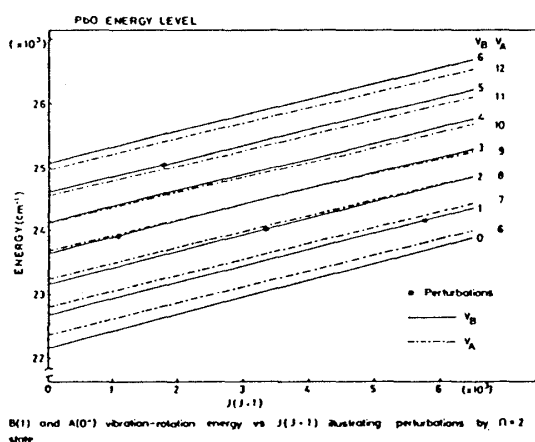


Fig. 3

更に、高分解能のデータを得るため、色素レーザー励起光源としてエキシマレーザーを用いて励起した。その結果、Fig. 4 に示すように同位体²⁰⁷Pb、²⁰⁶Pb によるものと思われるスペクトルのシフトが観測された。理論的解析と実験結果は良い一致を示し、さらに Barrow 等によって訂正された $C(0^+)$ 状態の振動レベル²⁾ の正当性を明白にした。

Molecular constants for PbO $C(0^+)$ state in cm^{-1} .

v'	Bv'_{obs}	$Bv'_{\text{cal.}}^{1)}$	obs.-cal. ($\times 10^{-3}$)
0	0.2529	0.253	-0.1
1	0.2507	0.251	-0.3
2	0.2490	0.249	0.0
3	0.2468	0.247	-0.2
4	0.2450	0.245	0.0

$$B_e = 0.2539 \pm 0.0001$$

$$\alpha_e = 0.002$$

1) Spectroscopic data relative to atomic molecules (Pergamon Press, 1970)

Table 1

解析の結果 $V=5$ レベルに $V=1 \sim 3$ の相手と同じ状態との相互作用と思われる摂動が $J=40$ 付近に観測された。図では、 $B(1)$ 状態のエネルギーを回転量子数 $J(J+1)$ に対しプロットし、*印で摂動の中心の J の値を示した。この摂動は電子一回転運動の相互作用によるものと考えられ、この選択則は $\Delta\Omega = \pm 1$ である。従って摂動の相手としては $\Omega=2$ の状態であると考えられる。この摂動の中心の J の値を用いて相手の状態の分子定数として、 $B_e = 0.2577 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\alpha_e = 0.0016 \text{ cm}^{-1}$ と算出することができた。

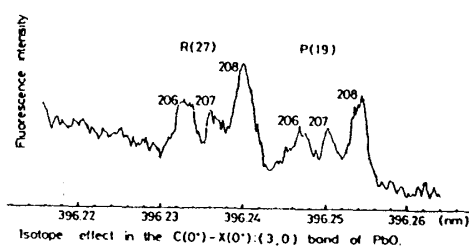


Fig. 4

- 1) 田中 克己, 水谷由宏, 清水文子, PbO 分子のレーザー励起スペクトル 分子構造総合討論会 2B03 (1985)
- 2) Barrow, in DONNSPEC (1970), p. 320.